

电镀废水中微量铬(VI)、锌和镍的顺序 流动注射光度分析

王鹏 周定

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150006)

摘要 以光度比色法为基础, 采用流动注射分析技术, 建立了水中铬(VI)、锌和镍的自动分析方法。通过实验将3种离子的测定综合在同一FIA流路中完成, 并使各种实验参数达到最佳化。该装置及方法的测定频率为60样/h, 对铬(VI)、锌和镍的检出限分别为0.1、0.2和0.3mg/L, 测定的相对标准偏差约为1%, 其灵敏度、准确度等指标均满足工业废水水质分析的要求。

关键词 环境监测, 流动注射分析, 铬(VI), 锌, 镍。

本研究采用流动注射分析(简称FIA)技术^[1,2], 建立了水中铬(VI)、锌和镍等离子的连续自动分析方法和装置。通过实验对这些离子测定的显色反应进行了较为详细的研究和筛选, 并使各种实验参数优化。该方法用于实际电镀工业废水样品的分析, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器装置

LZ1010型八通道蠕动泵; LZ1020型多功能自动采样阀(沈阳肇发自动分析研究所); 721分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

仪器装置的各部分连接及有关技术参数如图1所示。

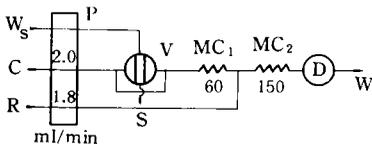


图1 流动注射分析装置图

P: 蠕动泵 V: 自动采样阀 D: 721分光光度计 MC₁, MC₂: 预混合盘管和反应盘管($\varphi=0.7\text{mm}$) C: 载液 R: 显色剂 W, W_s: 废液 S: 样品溶液(进样量为50 μl)

1.2 主要试剂

(1) 标准溶液(1.0mg/ml) 铬(VI)和镍标液分别以优级纯的重铬酸钾和硫酸镍配制; 锌标液的配制采用将金属锌(99.999%)用1:1硝酸溶解, 以0.1mol/L硝酸后定容。

(2) 测铬(VI)试剂 载液C为0.10mol/L H₂SO₄溶液, 显色试剂R为0.05%二苯碳酰二肼(DPC)水溶液。

(3) 测锌试剂 载液C为0.5%硫代硫酸钠与0.1%丁二酮肟混合液, 显色试剂R为0.015%二甲酚橙的醋酸盐缓冲溶液(pH5.9)。

(4) 测镍试剂 载液C为0.5%柠檬酸与0.03mol/L碘的混合液, 显色试剂R为0.075%丁二酮肟氨性溶液(氨含量为5%)。

1.3 实验方法

如图1连接FIA流路。依次开启蠕动泵和分光光度计, 将选定的载液C与显色试剂R分别引入FIA流路系统。待基线稳定后, 启动采样阀, 选用AUTO(自动)档, 采样时间35s, 进样时间25s, 在选定的测定波长下读取吸光度值, 由工作曲线查得样品中待测离子的含量。

在进行不同离子测定时, 只需选用相应的C, R和测定波长, 其它操作同前。

2 结果与讨论

2.1 微量铬(VI)流动注射分析实验条件的确定

实验选用二苯碳酰二肼(简称DPC)作为铬(VI)测定的显色剂。在酸性条件下, 铬(VI)与DPC反应生成紫红色络合物, 用作光度测定。条件实验结果表明^[2]: 有色络合物的最大吸收峰位

于 545nm, 可作为测定波长; 载液 C 可采用 0.01mol/L 硫酸溶液; 显色试剂选用 0.05% DPC。大量 Cu^{2+} 存在在此实验条件下产生正干扰, 可采用强酸性阳离子交换树脂处理水样除去。

2.2 微量锌流动注射分析实验条件的确定

实验选用二甲酚橙(简称 XO)为显色剂。在弱酸性条件下, XO 与 Zn^{2+} 形成红色络合物, 可被用于光度测定。但在此实验条件下, 电镀废水中共存的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 离子也发生同样反应而产生干扰, 需要采取方便有效的措施予以消除。

2.2.1 吸收曲线及测定波长的选定

吸收曲线实验结果表明: Zn^{2+} -XO 络合物的最大吸收峰位于 575nm, 可作为测定波长。在此波长附近 Cu^{2+} , Ni^{2+} 的 XO 络合物也有较大的吸收, 应加以消除。

2.2.2 显色试剂 R 中 XO 浓度的选定

实验结果表明, 当 XO 的浓度大于 0.01% 后, 吸光度增加不明显。本实验选定 XO 浓度为 0.015%。

2.2.3 pH 值对测定的影响

实验结果表明, 酸度的变化对显色反应有较大的影响, 当 pH 值为 5.9 时, 吸光值最大。实验选用 pH 值为 5.9 的 HAc-NaAc 缓冲体系来提供显色反应的介质条件。

2.2.4 铜对锌测定的干扰及消除

Cu^{2+} 对 Zn^{2+} 的测定有明显的正干扰(当 2 离子浓度相同时, 对锌的测定误差达 60%)。实验中选用硫代硫酸钠作为掩蔽剂加到载液 C 中, 使 Cu^{2+} 的干扰在预混合管 MC_1 (参见图 1) 中得到了很好的抑制。同时, 实验中发现硫代硫酸钠浓度过大会影响 Zn^{2+} 测定的灵敏度。本实验选用硫代硫酸钠的浓度为 0.5%。

2.2.5 镍对锌测定的影响及消除

Ni^{2+} 对 Zn^{2+} 测定也有明显的正干扰(当 2 离子浓度相同时, 对锌测定的误差达 62%)。实验采用 0.1% 的丁二酮肟与 0.5% 硫代硫酸钠的混合液组成载液 C, 有效地消除了 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 对测定的影响。

在上述确定的实验条件下, 其它常见共存离

子对锌的测定无明显影响。

2.3 微量镍流动注射分析实验条件的确定

镍的分析采用丁二酮肟比色法。在氧化剂存在的碱性介质中, 镍与丁二酮肟形成酒红色络合物。手工比色法一般采用在氢氧化钠介质中用过硫酸铵氧化显色, 但显色时间较长(达平衡需 3—8min)。本文选用反应速度较快的在氨性介质中用碘氧化显色的测定体系, 对各种实验条件进行了优化, 并考查了干扰离子的影响及消除, 建立了微量镍的流动注射分析方法。

2.3.1 吸收曲线及测定波长的选定

按实验方法制作 Ni^{2+} -丁二酮肟络合物的吸收曲线。确定位于最大吸收峰的 460nm 为测定波长。

2.3.2 载液 C 中柠檬酸和碘溶液浓度的确定

考虑到在碱性条件下, Fe^{3+} 等离子水解沉淀对测定的影响, 在载液 C 中加入柠檬酸作为掩蔽剂。其浓度定为 0.5%。

碘作为氧化剂是形成镍-丁二酮肟络合物的关键因素之一。实验结果表明, 当碘浓度大于 0.02mol/L 后, 吸光度的增加不明显, 且浓度过大时, 基线不稳, 并有固体碘析出而影响测定。实验选用碘浓度为 0.03mol/L。

2.3.3 显色试剂中氨水、丁二酮肟浓度选定

实验结果表明, 每 100ml 显色试剂 R 中含有 5—10ml 浓氨水, 测定灵敏度较高。实验选定氨水的加入量为 5ml/100ml。丁二酮肟作为 Ni^{2+} 测定的显色剂, 其浓度在 0.075%—0.10% 之间有较强的测定灵敏度。实验确定丁二酮肟浓度为 0.075%。

2.3.4 共存离子的影响

在上述确定的实验条件下, 考查了电镀废水中可能存在的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{3+} 、 Cr^{3+} 等离子对镍测定的影响, 实验加入量均高于它们在废水中的浓度。结果表明, 在此体系中, 这些离子对 Ni^{2+} 的测定基本无影响, 回收率在 95%—103%, 满足工业废水水质分析的要求。

2.4 FIA 流路参数的确定

实验采用如图 1 所示的流动注射分析流路。在固定蠕动泵的转速条件下, 选择合适的泵管使

载液 C 和显色试剂 R 的流量分别固定在 2.0 和 1.8 ml/min, MC₁ 和 MC₂ 采用内径为 0.7mm 的聚四氟乙烯盘管, 其中 MC₁ 为预混合管, 主要用于消除干扰离子对测定的影响, 固定其长度为 60cm。

在上述条件固定的情况下, 反应盘管(MC₂) 的长度决定了试样在 FIA 管路中的留存时间, 从而影响分析灵敏度。实验选择 MC₂ 分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0m 进行了比较。结果表明, 反应盘管在 1.5m 左右时, 对 3 种离子的测定均有较高的灵敏度, 且重现性较好。

试样进样量的大小也影响着测定灵敏度与分析频率。分别取进样体积为 30, 50, 100 和 150μl 进行比较实验。结果表明, 随进样量增加, 吸光度也随之增高, 并表现出良好的线性关系, 但与此同时, 分析频率降低。综合考虑确定样品进样量为 50μl。

在上述确定 FIA 参数下, 体系分散度为 7。

2.5 工作曲线、检出限与精密度

在上述确定的最佳实验条件下绘制工作曲线(图 2)。结果表明, 在实验浓度范围内, 方法对铬(VI)、锌和镍的测定均呈现很好的线性关系, 其线性相关系数分别为 0.99988, 0.99991 和 0.99986。对 Cr、Zn、Ni 方法的检出限分别为 0.1mg/L, 0.2mg/L 和 0.3mg/L。

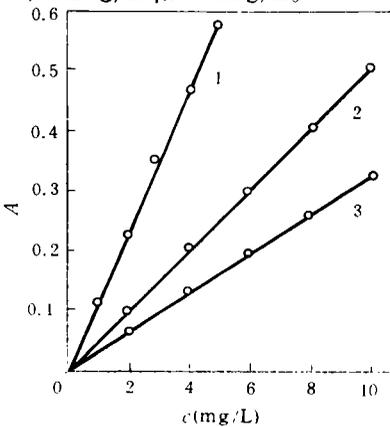


图 2 铬(VI)、锌和镍分析的工作曲线
1. Cr(VI) 2. Zn 3. Ni

在精密度实验中, 分别对含有铬(VI)、锌和镍的水样进行了 11 次平行测定, 其相对标准偏差分别为 1.1%, 0.85% 和 0.95%。

2.6 对国家环境标准物质的测定结果

为进一步验证所建立的分析方法的准确度, 分别对国家环境标准水样中的铬(VI)、锌和镍离子进行了测定。结果如表 1 所示。结果表明, 对国家环境标准物质的测定结果均在保证值范围内, 说明本分析方法的准确度是可靠的。

表 1 对国家标准物质的测定结果(mg/L)

标准物质代号	标准物质保证值	测定值 ¹⁾
Cr ⁶⁺ -0710105	0.070±0.004	0.069±0.003
Zn ²⁺ -0300102	0.475±0.019	0.467±0.009
GSBZ50009-88(5)		
Ni ²⁺ -0510101	1.01±0.04	0.99±0.01
GSBZ50009-88(5)		

1) 由 11 次平行测定数据计算($\bar{x} \pm S$)

2.7 实际水样分析

将待测铬(VI)的水样通过强酸性阳离子交换树脂柱, 收集流出液定容后进样测定。

对于测定微量锌和镍的水样: (1) 若是不含悬浮物的清洁水, 可直接进样测定; (2) 含有悬浮物的水样, 需经过滤后进样测定; (3) 对较混浊的水样, 在 100ml 水样中加入 2ml 浓硝酸, 置于电热板上微沸消解 10min, 冷却后用快速滤纸过滤, 滤液以稀氨水调至近中性, 以水定容后进样测定。采取了某工厂电镀分厂排污口的废水水样, 按上述确定的方法进行了加标回收实验(表 2)。结果表明, 加标回收率接近或高于 90%, 满足工业废水水质分析要求

表 2 废水水样分析结果¹⁾

水样 编号	Cr(VI)		Zn ²⁺		Ni ²⁺	
	含量 (μg/ml)	加标回收 率(%)	含量 (μg/ml)	加标回收 率(%)	含量 (μg/ml)	加标回收 率(%)
1	0.23	90.5	3.88	89.3	0.72	101.8
2	0.43	92.5	2.57	95.0	0.91	98.5
3	0.39	90.3	1.95	89.0	2.32	96.0
4	0.19	91.0	4.17	89.5	0.39	96.5

1) 加标量: Cr(VI) 0.5μg/ml, Zn²⁺ 2.0μg/ml, Ni²⁺ 1.0μg/ml

致谢 本课题得到航天部环保办的资助。参加本论文部分实验和验证工作的同志还有周雨, 沈艳红, 贾东玲, 白长芹等, 在此表示感谢!

参考文献

1 Ruzicka J, Hansen E H. Anal. Chim. Acta. 1975, 78: 145
2 Ruzicka J, Hansen E H. Anal. Chim. Acta. 1978, 99: 37

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

sands, measurements should be made also on the concentration of yellow sand aerosol, the distribution of its particle sizes, the chemical compositions in the particles of different sizes, and the changes in rain-borne soils, rainfall, dust deposition, and air temperature.

Key words: surface dust storm, yellow sand, TSP, Haboob phenomenon, The Hexi (Gansu) Corridor.

Study on Acrylic Wastewater Treatment Using an Internal Circulating Bio-Fluidised Bed. Zhou Ping and Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 58—61

A pilot study on acrylic wastewater treatment by using an internal circulating three phase bio-fluidised bed was conducted. There were N_V of 4.0 and 6.8 kgCOD/($m^3 \cdot d$) and N_S of 1.6 and 2.8 kgCOD/(kgVSS $\cdot d$) when the influent had COD of 710 to 992 mg/L and 1277 to 2276 mg/L, respectively. Oxygen utilization rate was about 17%. Post-treatment experiment of the effluent from fluidised bed was also carried out and an acrylic wastewater treatment process was suggested.

Key words: acrylic wastewater, internal circulating three phase bio-fluidised bed, wastewater treatment.

Determination of Iron (I) and (II) in water by Ion Chromatography Combined with Atomic Absorption Spectrometry. Wang Xiaoqin et al. (Dept. of Chemistry., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 62—64

A method for determination of Fe (I) and Fe (II), which combines ion chromatography and atomic absorption spectroscopy, is described. Fe (I) and Fe (II) were first separated on a Shima Pack column packed cation-exchange resin, and then determined by a graphite furnace atomic absorption spectrometry. The detection limits of Fe (II) and Fe (I) were at the 7.7 ng $\cdot ml^{-1}$ and 3.8 mg $\cdot ml^{-1}$, respectively. The method has been successfully used in iron species of tap water and river water.

Key words: ion chromatography, atomic absorption spectrometry, iron, species analysis.

Analysis of Atmospheric Particulates and Organic Pollutants in Datong. Liu Ruilian et al. (Datong Municipal Institute of Environmental Protection, Datong 037006), Zhao Zhenhua (Beijing Municipal Research Academy of Environmental protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 65—67

This paper reports the determination of atmospheric

particulates from different functional districts in Datong. The inhalatable particulates ($< 10\mu m$) concentration accounts for about 50% of the total suspended particulates (TSP). The extracts in methylene chloride representing the total polluted organic materials account for about 20% of TSP. The compounds in the total polluted organic materials identified with GC, GC/MS and HPLC included 38 compounds of benene series and other aromatic hydrocarbons, 31 compounds of paraffins, and 14 compounds of phenols, ketones, nitrogen-containing organic and phthalates.

Key words: air pollution, particulate, organic pollutants.

Sequential Determination of Trace Chromium(VI), Nickel and Zinc in Electroplating Waste Waters by Flow-injection Spectrophotometry. Wang Peng et al. (Dept. of Applied Chemistry Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 68—70

An automated flow-injection system is described for the sequential spectrophotometric determination of trace Cr (VI), Zn and Ni in waste waters. The sample analysis frequency is 60h⁻¹ and the detection limit is 0.1 mg/L (Cr), 0.2 mg/L (Zn), and 0.3 mg/L (Ni), respectively. The relative standard deviation is around 1%. Results obtained with the proposed method are in a good agreement with the standard manual spectrophotometric methods.

Key words: environmental monitoring, flow-injection analysis, chromium (VI), nickel, zinc, wastewater.

Studies on the Determination of Nitrite with a Stopped Flow-Catalytic Spectrophotometric Procedure. Wang Jianhua and He Ronghuan (Chemistry Dept. of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 71—73

A stopped flow-catalytic spectrophotometric procedure for the determination of nitrite was established based on its catalytic effect on the bromate-rhodamine B oxidation decolouring reaction. The optimal conditions for the determination were established as: $[KBrO_3] = 5.0 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$, $[rhodamine B] = 4.8 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0.75 mol \cdot L^{-1}$, and 50°C. The calibration graph was linear for 0—0.6 $\mu g \cdot L^{-1}$ NO₂⁻, and the detection limit was 2 ng $\cdot L^{-1}$. The reproducibility of the method was good, and the selectivity was improved significantly, with respect to conventional procedures. Nitrite contents in soil, vegetable, rain water and wastewater had been determined, and the results were satisfactory, the